

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07C 69/68, 67/03, 67/08, 67/00, A61K 7/46</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/59955</b> (43) Date de publication internationale: 25 novembre 1999 (25.11.99)
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR99/01181</b> (22) Date de dépôt international: <b>18 mai 1999 (18.05.99)</b> (30) Données relatives à la priorité: <b>98/06403 20 mai 1998 (20.05.98) FR</b> (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</b> (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): <b>STORET, Isabelle [FR/FR]; 2, résidence du Hameau, F-38300 Les Eparres (FR).</b> (74) Mandataire: <b>DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</b>		(81) Etats désignés: <b>AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b>  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: <b>CITRONELLYL AND/OR DIHYDROCITRONELLYL LACTATES, PREPARATION AND USE THEREOF</b> (54) Titre: <b>LACTATES DE CITRONELLYLE ET/OU DE DIHYDROCITRONELLYLE, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION</b> (57) Abstract <p>The invention concerns novel chemical compounds, namely citronellyl lactate and dihydrocitronellyl lactate and their optically active forms. The invention also concerns the method for obtaining them. The invention further concerns their use in the field of perfumes.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet des composés chimiques nouveaux, à savoir le lactate de citronellyle et le lactate de dihydrocitronellyle et leurs formes optiquement actives. L'invention a trait également à leur procédé d'obtention. La présente invention vise également leur emploi dans le domaine de la parfumerie.</p>			

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

LACTATES DE CITRONELLYLE ET/OU DE DIHYDROCITRONELLYLE.  
LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION.

5 La présente invention a pour objet des composés chimiques nouveaux, à savoir le lactate de citronellyle et le lactate de dihydrocitronellyle et leurs formes optiquement actives.

L'invention a trait également à leur procédé d'obtention.

10 La présente invention vise en particulier leur emploi dans le domaine de la parfumerie. Ledits composés possèdent des propriétés olfactives intéressantes et peuvent être employés, entre autres, pour la préparation de compositions parfumantes et de produits parfumés.

15 L'industrie de la parfumerie est constamment à la recherche de produits qui par l'originalité, le volume et la puissance de leur fragrance puissent conférer aux compositions dans lesquelles elles interviennent, un caractère tout à fait particulier.

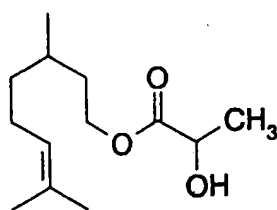
On trouve dans la littérature, très peu d'informations sur l'emploi des esters lactiques en parfumerie.

20 Il a maintenant été trouvé que le lactate de citronellyle et le lactate de dihydrocitronellyle et leurs formes optiquement actives définies ci-après, présentaient des propriétés olfactives originales.

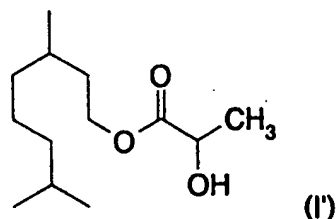
Il est à noter qu'il est impossible pour l'Homme du Métier de prévoir si un composé chimique donné possèdera ou non, une odeur intéressante du point de  
25 vue olfactif et quelle sera la note.

L'invention a donc pour objet de nouveaux esters de l'acide lactique, le lactate de citronellyle et le lactate de dihydrocitronellyle répondant respectivement aux formules (I) et (I') :

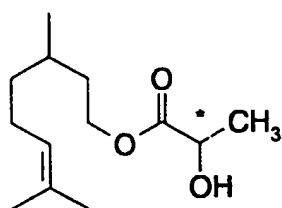
30



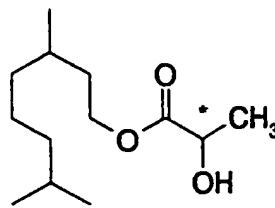
et



L'invention concerne aussi les formes (*R*) et (*S*) optiquement actives répondant à la formule (Ia) et (I'a) :



(Ia) et



(I'a)

Dans les formules (Ia) et (I'a), l'atome de carbone optiquement actif pris en  
5 considération est l'atome de carbone en  $\alpha$  du groupe  $\text{CH}_3$  et de la fonction ester.

Il a été trouvé que selon la forme desdits lactates, c'est-à-dire selon qu'ils étaient sous forme racémique ou sous une forme optiquement active pure, ils présentaient une odeur différente.

Ainsi, le (*R*)-lactate de citronellyle exhale une note fleurie de type muguet,  
10 chaude et riche et plus naturelle que les alcools rosés tandis que le (*S*)-lactate de citronellyle présente une note fleurie chèvrefeuille plus proche du citronellol, ce qui lui confère un effet moins naturel que le (*R*)-lactate de citronellyle.

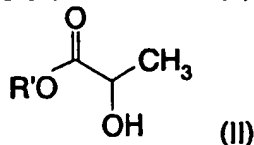
Quant au mélange racémique, l'odeur du lactate de citronellyle est une note fleurie de type muguet-chèvrefeuille moins puissante et moins naturelle que le  
15 (*R*)-lactate de citronellyle.

Pour ce qui est du (*R*)-lactate de dihydrocitronellyle, il présente une note citronelle, gazon, boisée alors que le (*S*)-lactate de dihydrocitronellyle une note de type rosé, boisé et citronné.

20 Les composés de formule (I) et (I') et leurs formes optiquement actives (Ia) et (I'a) peuvent être préparés selon différents modes de préparation.

L'une des voies d'accès aux composés de formule (I) et/ou (I') consiste à faire réagir :

- l'acide lactique, ses sels ou esters de formule (II) :



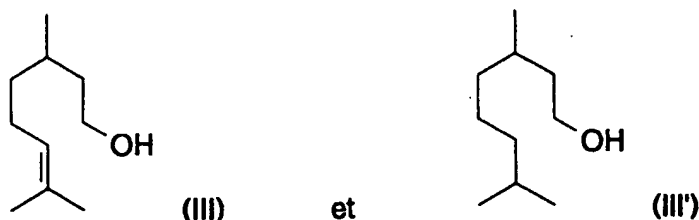
(II)

25

dans la formule (II), R' représente un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin, un radical ammonium ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

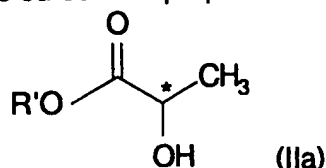
- et le citronellol de formule (III) et/ou le dihydrocitronellol de formule (III') :

3



Quant à la préparation des composés optiquement actifs répondant à la formule (Ia) et (I'a), ils peuvent être obtenus par réaction :

- de l'acide lactique, ses sels ou esters optiquement actifs de formule (IIa) :



5

dans la formule (IIa), R' représente un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin, un radical ammonium ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

- et le citronellol de formule (III) et/ou le dihydrocitronellol de formule (III').

10

Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir l'acide lactique ou ses dérivés avec le citronellol et/ou le dihydrocitronellol.

Concernant les composés de formule (II) ou (IIa), on fait appel plus particulièrement à l'acide lactique, au lactate de sodium ou de potassium ou aux esters méthylique ou éthylique de l'acide lactique.

15

Pour préparer un ester lactique optiquement actif (Ia) ou (I'a), on part de l'isomère optique de formule (IIa) ayant la configuration (*R*) ou (*S*) souhaitée, sachant que la réaction permet de conserver la stéréochimie de l'isomère de départ.

On met en oeuvre préférentiellement l'acide (*R*)-lactique ou ses dérivés.

20

On choisit de préférence un composé de formule (IIa) ayant une bonne pureté optique, généralement moins de 10 % de l'autre énantiomère, de préférence moins de 5 %, et encore plus préférentiellement moins de 3 %, voire même jusqu'à 0 %.

25

On trouve dans le commerce des composés de formule (IIa) répondant aux exigences précitées.

Ainsi, on peut faire appel à l'acide lactique du commerce qui se trouve généralement sous la forme d'une solution aqueuse à 85 %.

En ce qui concerne l'alcool, on met en oeuvre un alcool ayant une bonne pureté chimique de préférence supérieure à 85 %.

30

Selon la forme du composé de formule (I), (I') ou (Ia), (I'a) on peut envisager plusieurs modes de préparation.

Une première variante consiste à faire réagir l'acide lactique avec le citronellol et/ou le dihydrocitronellol. Il est également possible d'effectuer l'estérification en présence d'un solvant organique. Le solvant organique est choisi de telle sorte qu'il forme un azéotrope avec l'eau et que le point d'ébullition de son azéotrope avec l'eau soit inférieur à celui de l'alcool engagé. Comme  
5 exemples de solvants, on peut citer notamment, le toluène, le cumène ou le pseudocumène.

Une deuxième variante est de faire réagir l'acide lactique ou ses sels sous une forme activée et protégée avec le citronellol et/ou le dihydrocitronellol. Ainsi,  
10 on fait réagir d'abord l'acide lactique ou ses sels avec du phosgène, du diphosgène (trichlorométhylchloroformiate) ou du chlorure de thionyle pour obtenir respectivement le dioxolane-1,3 dione-2,4 méthyl-5 ou le propène-one-1 sulfite-1,2 sur lequel on fait réagir le citronellol et/ou le dihydrocitronellol. La quantité de phosgène, de diphosgène ou de chlorure de thionyle mise en oeuvre  
15 est généralement égale à la quantité stoechiométrique.

Une troisième variante est de conduire la réaction de l'acide lactique sous forme d'ester avec le citronellol et/ou le dihydrocitronellol, puis distillation de l'alcool correspondant libéré par transestérification.

Les différentes réactions sont conduites en présence d'un catalyseur classique de type acide. On peut citer notamment, l'acide sulfurique, l'acide p-toluène sulfonique, l'oxyde d'antimoine, les titanates d'alcoyle ou d'aryle tels que  
20 les titanates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de t-butyle, de cyclohexyle, de phényle, de tolyle ; le titanate de monoéthanolamine, le titanate de diéthanolamine, le titanate de triéthanolamine.

On peut également mettre en oeuvre le méthylate de sodium ou de potassium.  
25

La quantité des réactifs en présence est déterminée de telle sorte que le rapport molaire entre l'acide lactique et le citronellol et/ou le dihydrocitronellol varie entre 0,5 et 5, et de préférence, entre 1 et 3.

La quantité de catalyseur utilisée, exprimée par rapport au poids de l'acide lactique ou dérivé, est choisie avantageusement entre 0,1 et 5 %.  
30

Lorsqu'il y a présence d'un solvant organique, la quantité mise en jeu peut être très variable. A titre indicatif, on peut préciser que la quantité de solvant organique peut représenter de 50 à 200 % du poids de l'acide lactique mis en  
35 jeu.

La température de la réaction est choisie de manière qu'elle soit suffisante pour permettre l'accomplissement de la réaction et la distillation de l'alcool libéré si nécessaire.

La température de la réaction est choisie de préférence entre 50 et 150°C.

La réaction est conduite avantageusement sous pression réduite avantageusement comprise entre 5 et 500 mBar.

On conduit la réaction de préférence sous atmosphère d'un gaz inerte qui  
5 peut être l'azote ou un gaz rare, de préférence l'argon.

D'un point de vue pratique, le procédé selon l'invention est simple à mettre en oeuvre.

Les différents réactifs peuvent être introduits dans n'importe quel ordre. D'une manière préférée, on choisit l'ordre des réactifs suivants : on introduit  
10 l'acide lactique ou dérivé et le citronellol et/ou le dihydrocitronellol, puis le catalyseur acide.

On porte le milieu réactionnel à la température désirée, tout en maintenant le milieu réactionnel sous agitation.

Au cours de la réaction, il y a formation d'eau ou libération de l'alcool dans  
15 le milieu réactionnel. Une variante préférée de l'invention consiste à les éliminer du milieu réactionnel, au fur et à mesure de leur formation, par tout moyen connu, notamment par distillation azéotropique.

En fin de réaction, on obtient l'ester lactique souhaité, le citronellol et/ou le dihydrocitronellol en excès et le catalyseur.

On peut récupérer l'ester lactique formé à partir du milieu réactionnel, par  
20 tout moyen approprié.

Ainsi, on peut notamment faire un lavage à l'eau suivie d'une neutralisation à l'aide d'une base.

La quantité de base, de préférence la soude est telle que le pH soit compris  
25 entre 6 et 8.

On sépare la phase organique que l'on fractionne par distillation.

On recueille le plus souvent, d'abord l'excès de citronellol et/ou le dihydrocitronellol puis l'ester lactique désiré qui peut être selon le cas, un mélange racémique de lactate de citronellyle de formule (I) et/ou de lactate de  
30 dihydrocitronellyle de formule (I') ou leurs formes optiquement actives de formule (Ia) ou (I'a) ou éventuellement un mélange de formes optiquement actives.

Ainsi, dans l'exposé qui suit de l'invention, le terme "ester lactique" prend en compte ses différentes variantes.

35 Un autre objet de la présente invention a pour objet des compositions parfumantes, produits et substances parfumantes caractérisés par le fait qu'ils comprennent à titre de principe actif ayant une influence sur l'odeur, une quantité efficace d'au moins un ester lactique de formule (I), (I'), (Ia) et (I'a).

Les esters de l'acide lactique et du citronelloï sont particulièrement intéressants. Comme mentionné précédemment, l'ester sous forme (R) exhale une note fleurie de type muguet, chaude et riche tandis que la forme (S) présente une note fleurie chèvrefeuille.

- 5 Les différents produits de l'invention peuvent servir de base aux notes chèvrefeuille, muguet et gardénia.

Par "compositions parfumantes", on désigne des mélanges de divers ingrédients tels que solvants, supports solides ou liquides, fixateurs, composés odorants divers, etc..., dans lesquels est incorporé au moins un ester lactique de l'invention, lesquels mélanges sont utilisés pour procurer à divers types de produits finis, la fragrance recherchée.

Les bases pour parfum constituent des exemples préférés de compositions parfumantes dans lesquelles au moins un ester lactique de l'invention peut être avantageusement utilisé.

- 15 Les eaux de toilettes, les lotions après rasage, les parfums, les crèmes, les savons, les gels de bain ou de douche ou les produits déodorants ou antiperspirants, qu'ils soient sous forme de sticks ou de lotions constituent des exemples de substances ou de produits finis dans lesquels l'ester lactique de l'invention apporte sa note originale.

- 20 Ils peuvent intervenir aussi dans les shampooings et dans les produits capillaires de tout type.

Ils peuvent aussi parfumer les talcs ou poudres de toute nature.

Ils peuvent également convenir pour les désodorisants d'air ambiant ou tout produit d'entretien.

- 25 Un autre exemple de compositions dans lesquelles lesdits composés peuvent être introduits de façon avantageuse, est représenté par les compositions détergentes usuelles. Ces compositions comprennent généralement un ou plusieurs des ingrédients suivants : agents tensio-actifs anioniques, cationiques ou amphotères, agents de blanchiment, azurants optiques, charges diverses, agents anti-redéposition. La nature de ces divers composants n'est pas critique et l'ester lactique de l'invention peut être ajouté à tout type de composition détergente. Elles peuvent être introduites dans les adoucissants pour textiles, sous forme liquide ou dans les compositions déposées sur support, le plus souvent un non-tissé, destinées à être employées dans les sèche-linges.

- 35

La teneur des compositions selon l'invention en ester lactique de l'invention exprimée en pourcentage en poids dans la composition considérée dépend de la nature de ladite composition (base pour parfum ou eau de toilette par exemple) et



de la puissance et de la nature de l'effet recherché au niveau produit final. Il va de soi que dans une base pour parfum la teneur en ester lactique de l'invention peut varier largement, par exemple supérieure à 5 % en poids et peut atteindre 90 % en poids tandis que dans un parfum, une eau de toilette ou une lotion après rasage, cette teneur pourra être très inférieure à 50 % en poids.

La teneur en ester lactique peut être dans les compositions détergentes, notamment ménagères ou dans des savons, de l'ordre de 0,01 à 2%.

Ils peuvent également intervenir dans les shampoings parfumés à raison de 0,005 à 2 % ou pour parfumer tout produit capillaire.

Ainsi la limite inférieure de la teneur en ester lactique de l'invention peut être celle qui provoque une modification perceptible à l'odorat de la fragrance ou de la note du produit fini. Dans certains cas, cette teneur minimale peut être de l'ordre de 0,001 % en poids. On peut évidemment faire appel à des teneurs non comprises dans les limites des teneurs indiquées ci-avant sans pour autant sortir du cadre de la présente invention.

Les produits de l'invention sont particulièrement avantageux en raison de leur stabilité olfactive au cours de leur application.

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention.

#### Exemple 1

On charge dans un ballon 156,34 g (1,5 mol) de (*R*)-lactate de méthyle, 78,62 g (0,5 mol) de citronellol et 0,6 g de titanate de butyle.

On chauffe à 90°C pendant 24 h sous courant d'azote et sous pression réduite (140 mbar), le mélange réactionnel et on soutire le méthanol libéré.

Le milieu réactionnel est lavé par 3 x 100 ml d'une solution de NaCl à 10 % en poids.

La phase organique est séchée par du sulfate de magnésium.

On distille la phase organique sous pression réduite (0,2 mbar) et on recueille entre 115°C et 118°C, 65,7 g de (*R*)-lactate de citronellyle.

Le (*R*)-lactate de citronellyle est identifié par RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C qui met en évidence la présence de deux diastéréoisomères (dia A et B) à savoir (*R,R*) et (*R,S*).

- RMN<sup>1</sup>H = (300,13 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) : 0,84 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ; 1,12 (m, 1H) ; 1,24 (m, 1H) ; 1,32 (d, J = 6,8 Hz, 3H) ; 1,42 (m, 1H + 1H) ; 1,51 (s, 3H) ; 1,59 (s, 3H) ; 1,63 (m, 1H) ; 1,90 (m, 2H) ; 2,87 (pic large, 1H) ; 4,14 (m, 1H + 2H) ; 4,99 (t, J = 7,1 Hz).

- RMN<sup>13</sup>C = (75,47 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) : 16,8, 19,3 (dia A) ; 19,4 (dia B) ; 20,3, 25,3, 25,6, 29,3 (dia A) ; 29,5 (dia B) ; 35,3 ; 36,4 (dia A) ; 36,9 (dia B) ; 64,1 ; 66,7 ; 124,4 ; 131,4 ; 175,7.

L'odeur du (*R*)-lactate de citronellyle est une note fleurie de type muguet,  
5 chaude et riche et plus naturelle que les alcools rosés.

#### Exemple 2

On reproduit l'exemple 1 en utilisant le (*S*)-lactate de méthyle.

On récupère 43,77 g de (*S*)-lactate de citronellyle.

10 L'odeur du (*S*)-lactate de citronellyle est une note fleurie chèvrefeuille plus proche du citronellol, ce qui lui confère un effet moins naturel que le (*R*)-lactate de citronellyle.

#### Exemple 3

15 On reproduit l'exemple 1 en utilisant du lactate de méthyle.

On récupère 50 g de lactate de citronellyle.

L'odeur du lactate de citronellyle est une note fleurie de type muguet-chèvrefeuille moins puissante et moins naturelle que le (*R*)-lactate de citronellyle.

#### Exemple 4

20 On reproduit l'exemple 1 en mettant en oeuvre le (*R*)-lactate de méthyle et le dihydrocitronellol.

L'odeur du (*R*)-lactate de dihydrocitronellyle est une note citronelle, gazon et boisée.

25 Le (*R*)-lactate de dihydrocitronellyle est identifié par RMN<sup>1</sup>H dont le spectre constitue la figure 1.

#### Exemple 5

30 On reproduit l'exemple 1 en mettant en oeuvre le (*S*)-lactate de méthyle et le dihydrocitronellol.

L'odeur du (*S*)-lactate de dihydrocitronellyle est une note de type rosé, boisé et citronné.

Le (*S*)-lactate de dihydrocitronellyle est identifié par RMN<sup>1</sup>H dont le spectre constitue la figure 2.

**Exemple 6**

On incorpore à 98,5 g d'une base shampooing, 1,5 g d'une solution à 33 % en poids de (*R*)-lactate de citronellyle dans du polysorbate 20 (ester de sorbitol et d'acides gras (laurique, stéarique, oléique) éthoxylé par 20 O.E.

- 5 Le shampooing a la composition pondérale suivante :
- |   |                  |
|---|------------------|
| . lauryl sulfate de sodium + lauryl sulfate éthoxylé de sodium + cocoamphodiacétate de disodium + hexylène glycol (MIRACARE 2MCA S/E) | 30 %             |
| . oxyde de cocamidopropylamine et lichen extrait (ANTIPELLICULE USNATE AO)  | 1 %              |
| . indian cress extrait (CAPUCINE HS)  | 1 %              |
| . conservateur (GERMABEN II)  | 0,2 %            |
| . acide citrique  | qsp pH 6,0 à 6,2 |
| . eau déminéralisée   | 67,3 %           |
| . parfum  | 0,5 %            |

Le shampooing parfumé est stable en coloration et en odeur sur une durée de 3 mois lorsqu'il est stocké à 50°C à l'abri de la lumière et lorsqu'il est stocké à 20°C à la lumière du jour.

10 **Exemple 7**

On incorpore à 98,5 g d'une base de gel douche, 1,5 g d'une solution à 33 % en poids de (*R*)-lactate de citronellyle dans du polysorbate 20.

Le gel douche a la composition pondérale suivante :

- |  |           |
|--|-----------|
| . lauryl sulfate éthoxylé de sodium + cocoamphoacétate de sodium + cocamide MIPA (MIRACARE CS) | 37,30 %   |
| . camomille matricaire HS  | 2,00 %    |
| . guar hydroxypropylé (JAGUAR C162)  | 0,30 %    |
| . conservateur (GERMABEN II E)   | 0,20 %    |
| . eau déminéralisée  | 59,7 %    |
| . acide citrique   | qs pH 5,9 |
| . parfum   | 0,50 %    |

- 15 Le gel douche parfumé est stable en coloration et en odeur sur une durée de 3 mois, lorsqu'il est stocké à 50°C à l'abri de la lumière et lorsqu'il est stocké à 20°C à la lumière du jour.

**Exemple 8**

On incorpore à 99,7 g d'une base gel hydratant, 0,3 g d'une solution de (*R*)-lactate de citronellyle à 33 % en poids dans du polysorbate 20.

Le gel hydratant a la composition pondérale suivante :

. guar hydroxypropylé (JAGUAR HP 105)	0,8 %
. guar hydroxypropylé + chlorure de tri(hydroxypropyl)ammmonium (JAGUAR C162)	0,2 %
. oleth 20 ((RHODASURF ON 870)	0,05 %
. allantoin	0,2 %
. benzophénone 4 (UNIVUL MS 40)	0,5 %
. glycérol	0,25 %
. sodium PCA (NALIDONE)	2,4 %
. acide citrique	2,0 %
. hydroxyde de sodium (10 %)	qsp pH 8
. DMDMH hydantoin (NIPA GUARD DMDMH)	0,3 %
. parfum	0,1 %
. polysorbate 20 (TWEEN 20)	0,2 %
. eau désionisée	93 %

- 5 Le gel hydratant parfumé est stable en coloration et en odeur sur une durée de 3 mois lorsqu'il est stocké à 50°C à l'abri de la lumière et lorsqu'il est stocké à 20°C à la lumière du jour.

**Exemple 9**

- 10 On incorpore 0,3 g de (*R*)-lactate de citronellyle à 99,7 g, d'une base de crème hydratante.

La base crème hydratante est préparée par mélange des deux phases suivantes de composition pondérale suivante :

**Phase A**

. capryl/capric triglycéride (DERMOL M5)	4 %
. huile minérale (MARCOL 82)	2 %
. alcool stéarylique	3 %
. myristate d'isopropyle (WICKENOL 111)	2 %
. stéarate de glycéryle + polyéthylèneglycol 100 (ARLACEL 165)	6 %
. diméthicone (MIRASIL DM 300)	4 %

**Phase B**

. eau désionisée	70,7 %
. glycérol	8 %

. conservateur (GERMABEN II) 0,3 %

La crème hydratante parfumée est stable en coloration et en odeur sur une durée de 3 mois lorsqu'elle est stockée à 50°C à l'abri de la lumière et lorsqu'elle est stockée à 20°C à la lumière du jour.

### 5 Exemple 10

On incorpore 0,2 g de (*R*)-lactate de citronellyle à 99,8 g de poudre détergente.

La poudre détergente a la composition pondérale suivante :

. alkylbenzènesulfonate de sodium linéaire (LABS NANSA)	10 %
. SOAP	5 %
. alcool éthoxylé C12, 7OE (SINPERONIC A7)	2 %
. tripolyphosphate de sodium (RHODIAPHOS HPA 3,5)	25 %
. carbonate de sodium	10 %
. silicate de sodium R2	5 %
. sulfate de sodium	qsp %
. carboxyméthyl cellulose sodique	1 %
. perborate de sodium	15 %
. TAED	5 %
. diéthylènetriaminepenta(méthylènegosphonique acide) (DEQUEST 2066)	1 %
. anti-mousse (RHODORSIL 20448)	1 %
. azurant optique (TINOPAL DMS)	0,2 %

La poudre détergente parfumée est stable en coloration et en odeur sur une durée de 3 mois lorsqu'elle est stockée à 50°C à l'abri de la lumière et lorsqu'elle est stockée à 20°C à la lumière du jour.

### Exemple 11

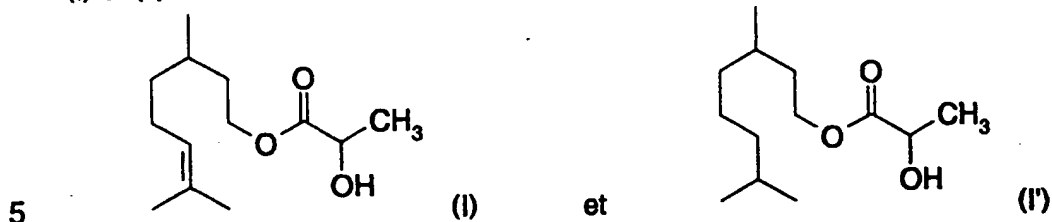
On prépare une composition parfumante contenant :

15	- dihydrojasmonate de méthyle	10 g
	- alcool phényléthylique	15 g
	- indol en solution à 10 % dans le DEP	0,5 g de solution
	- acétate de benzyle	2,5 g
	- MAYOL (1-hydroxyméthyl-4-isopropylcyclohexane)	5 g
20	- 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyl)-3-cyclohexène-1-carboxaldéhyde (LYRAL)	4,5 g
	- p-tert-butyl--méthylhydrocinnamaldéhyde (LILIAL)	5 g
	- ( <i>R</i> )-lactate de citronellyle	7,5 g

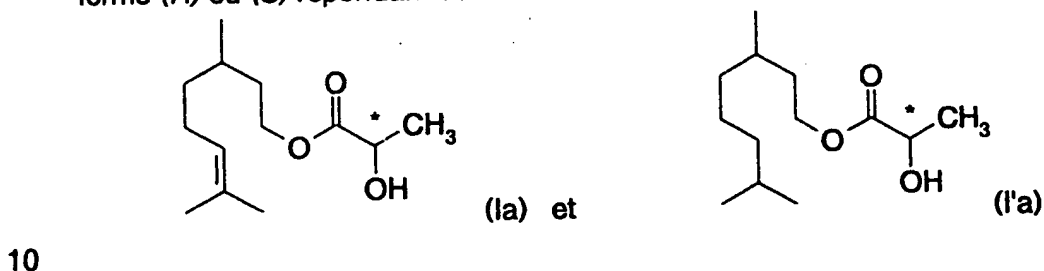
L'utilisation de (*R*)-lactate de citronellyle permet de reconstituer une base muguet, qui procure un effet beaucoup plus naturel que la base qui n'en contient pas.

REVENDICATIONS

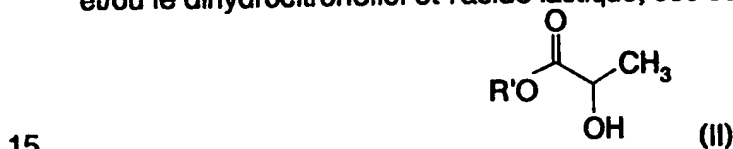
1 - Lactates de citronellyle et/ou de dihydrocitronellyle répondant aux formules (I) et (I'):



2 - Lactates de citronellyle et/ou de dihydrocitronellyle, optiquement actifs sous forme (*R*) ou (*S*) répondant aux formules (Ia) et (I'a) :

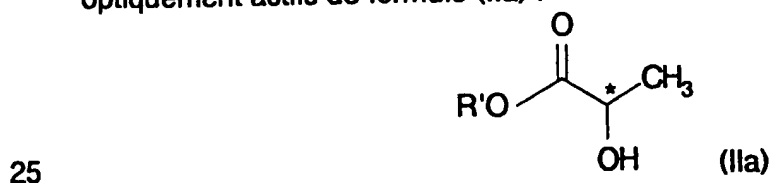


3 - Procédé de préparation du lactate de citronellyle et/ou de dihydrocitronellyle répondant aux formules (I) et (I') décrit(s) dans la revendication 1 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir le citronellol et/ou le dihydrocitronellol et l'acide lactique, ses sels ou esters de formule (II) :



dans la formule (II), R' représente un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin, un radical ammonium ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

20 4 - Procédé de préparation du lactate de citronellyle et/ou de dihydrocitronellyle optiquement actif(s) répondant aux formules (Ia) et (I'a) décrit(s) dans la revendication 2 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir le citronellol et/ou le dihydrocitronellol et l'acide lactique, ses sels ou esters, optiquement actifs de formule (IIa) :



dans la formule (IIa), R' représente un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin, un radical ammonium ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

- 5 5 - Procédé selon l'une des revendications 3 et 4 caractérisé par le fait que le composé de formule (II) est l'acide lactique, le lactate de sodium ou de potassium ou les esters méthylique ou éthylique de l'acide lactique.
- 10 6 - Procédé selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir l'acide lactique ou ses dérivés avec le citronellol et/ou le dihydrocitronellol éventuellement en présence d'un solvant organique qui forme un azéotrope avec l'eau.
- 15 7 - Procédé selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir l'acide lactique ou ses sels avec du phosgène, du diphosgène (trichlorométhylchloroformiate) ou du chlorure de thionyle pour obtenir respectivement le dioxolane-1,3 dione-2,4 méthyl-5 ou le propène-one-1 sulfite-1,2 sur lequel on fait réagir le citronellol et/ou le dihydrocitronellol.
- 20 8 - Procédé selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir l'acide lactique sous forme d'ester avec le citronellol et/ou le dihydrocitronellol puis distillation de l'alcool correspondant libéré par transestérification.
- 25 9 - Procédé selon l'une des revendications 4 à 8 caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre l'acide (*R*)-lactique ou ses dérivés.
- 30 10 - Procédé pour l'obtention de compositions parfumantes, de substances parfumées ou de produits finis parfumés caractérisé par le fait que l'on ajoute aux constituants usuels de ces compositions parfumantes, de substances ou produits finis, une quantité efficace d'au moins un lactate de citronellyle ou de dihydrocitronellyle répondant à la formule (I) ou (I') décrit dans la revendication 1.
- 35 11 - Procédé pour l'obtention de compositions parfumantes, de substances parfumées ou de produits finis parfumés caractérisé par le fait que l'on ajoute aux constituants usuels de ces compositions parfumantes, de substances ou produits finis, une quantité efficace d'au moins un lactate de citronellyle ou de



dihydrocitronellyle optiquement actif répondant à la formule (Ia) ou (I'a) décrit dans la revendication 2.

5 12 - Compositions parfumantes, produits et substances parfumées caractérisés par le fait qu'ils comprennent à titre de principe actif ayant une influence sur l'odeur une quantité efficace d'au moins un lactate de citronellyle ou de dihydrocitronellyle répondant à la formule (I) ou (I') décrit dans la revendication 1.

10 13 - Compositions parfumantes, produits et substances parfumées caractérisés par le fait qu'ils comprennent à titre de principe actif ayant une influence sur l'odeur une quantité efficace d'au moins un lactate de citronellyle ou de dihydrocitronellyle optiquement actif répondant à la formule (Ia) ou (I'a) décrit dans la revendication 2.

15 14 - Article parfumé selon l'une des revendications 12 et 13 sous forme de parfum, d'eau de toilette, de lotions après rasage, de parfums, de savons, de gels de bain ou de douche, de produits déodorants ou antiperspirants, de shampooings ou tout produit capillaire, de talcs ou poudres de toute nature, de désodorisants d'air ambiant, de tout produit d'entretien ou de compositions  
20 détergentes ou d'adoucissants pour textiles.

15 - Utilisation du lactate de citronellyle répondant à la formule (I) décrit dans la revendication 1 comme note fleurie.

25 16 - Utilisation du lactate de citronellyle (*R*) optiquement actif répondant à la formule (Ia) décrit dans la revendication 2 comme note fleurie de type muguet.

17 - Utilisation du lactate de citronellyle (*S*) optiquement actif répondant à la formule (Ia) décrit dans la revendication 2 comme note fleurie chèvrefeuille.  
30

18 - Utilisation du lactate de dihydrocitronellyle (*R*) optiquement actif répondant à la formule (I'a) décrit dans la revendication 2 comme note citronnelle, gazon, boisée.

35 19 - Utilisation du lactate de dihydrocitronellyle (*S*) optiquement actif répondant à la formule (I'a) décrit dans la revendication 2 comme note de type rosé, boisé, citronné.

Figure 1

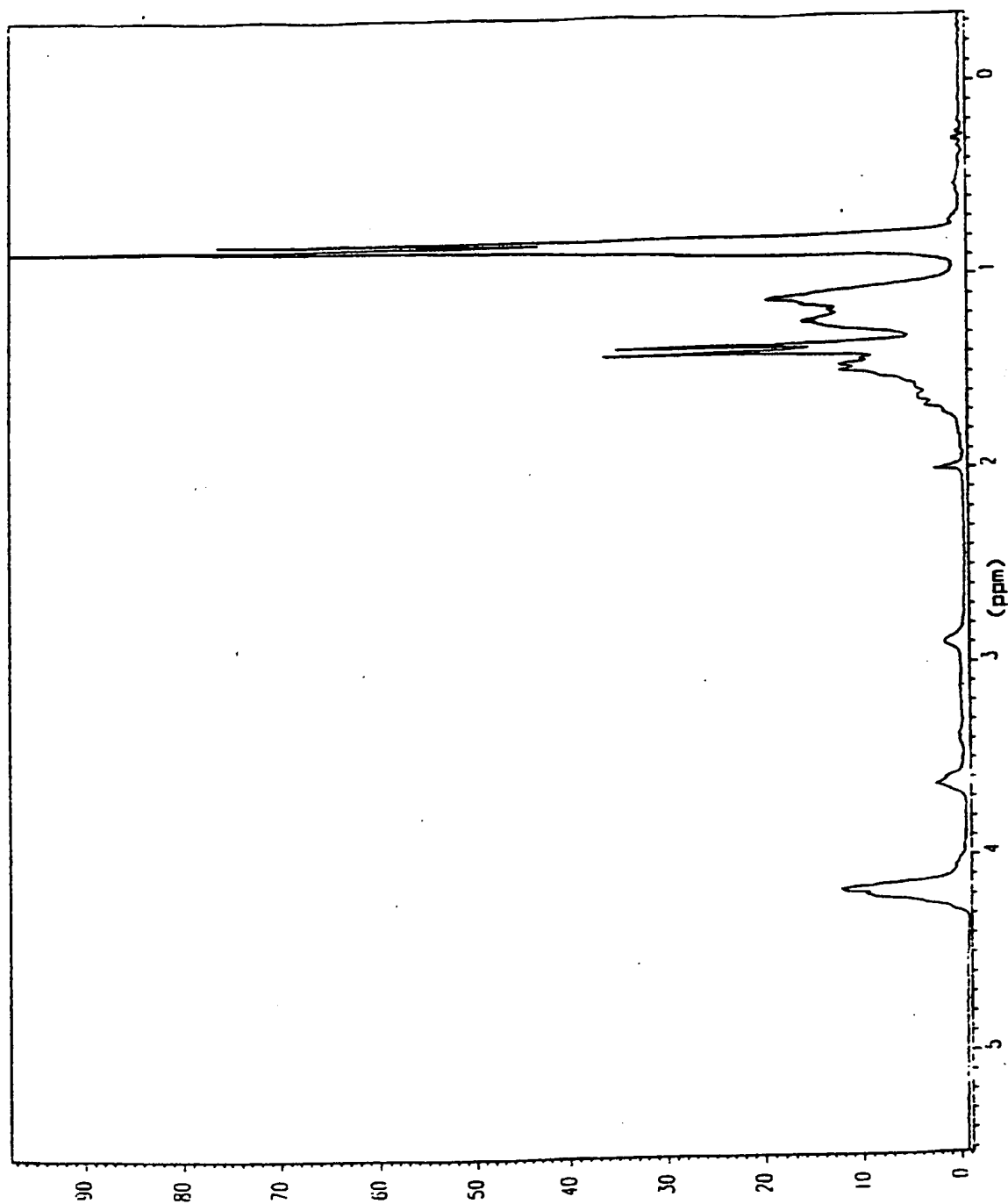
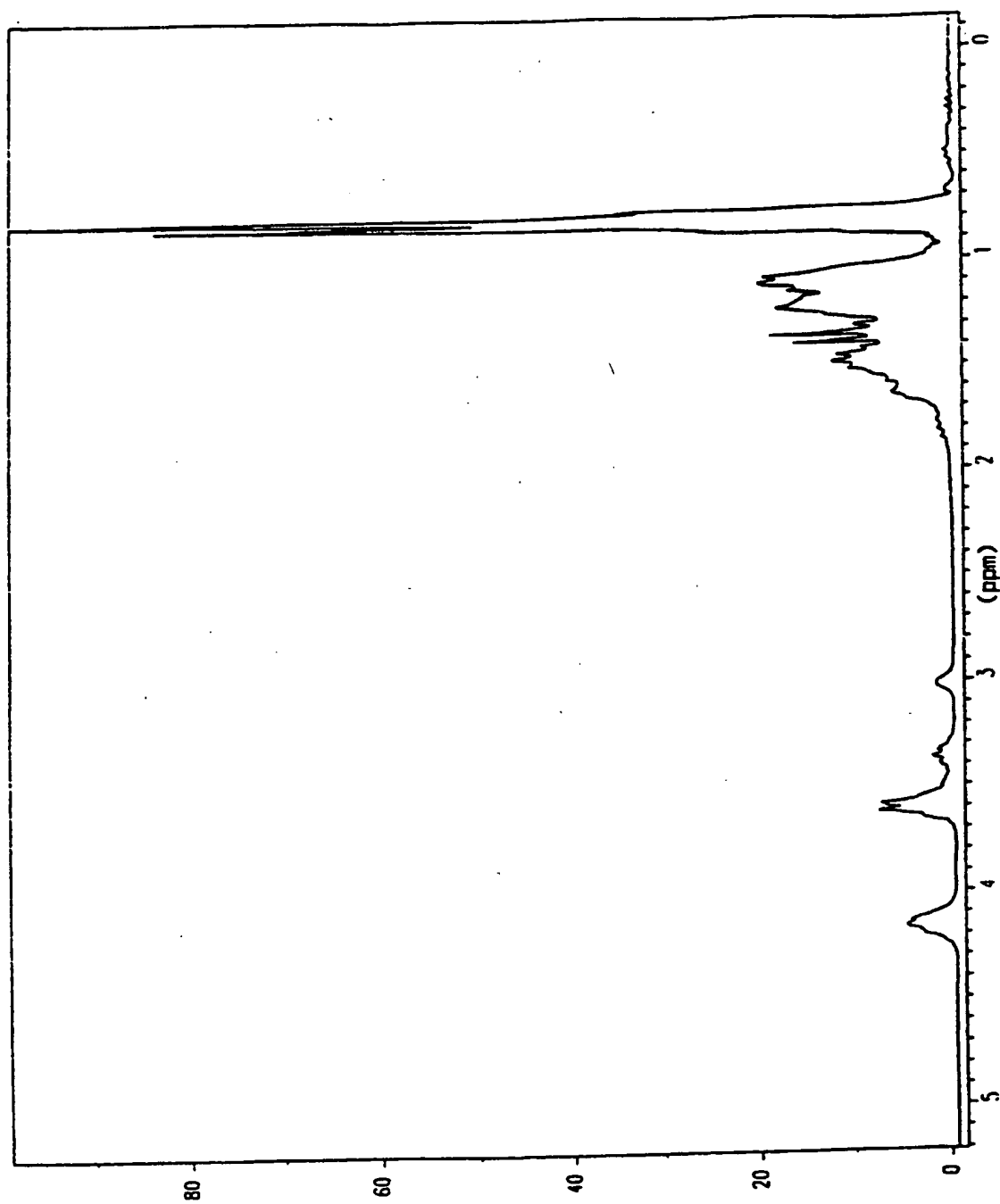


Figure 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/FR 99/01181

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07C69/68 C07C67/03 C07C67/08 C07C67/00 A61K7/46		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C A61K C11B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 402 721 A (ERNST T.THEIMER ET AL.) 24 September 1968 (1968-09-24) column 2, line 40 - line 46 column 14 - column 15; examples 15,16 ---	1
A	DATABASE CROSSFIRE 'Online! Beilstein Informationssysteme GMBH, Frankfurt, DE BRN = 1712865, XP002091755 abstract & SABATAY: BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE., vol. 47, no. 4, 1930, page 436 PARIS FR * acide o-acétyllactique citronellyl ester * --- -/--	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27 July 1999</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">04/08/1999</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Kinzinger, J</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/FR 99/01181

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 11, 12 March 1990 (1990-03-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 98426x, TOYOOKA KOUHEI ET AL.: "A novel and facile synthesis of 5-substituted 1,3-dioxolane-2,4-diones using trichloromethyl chloroformate" page 742; left column; XP002091754 abstract &amp; TOYOOKA KOUHEI ET AL.: "A novel and facile synthesis of 5-substituted 1,3-dioxolane-2,4-diones using trichloromethyl chloroformate" HETEROCYCLES., vol. 29, no. 5, 1989, pages 975-978, AMSTERDAM NL</p>	7
A	<p>W.H.DAVIES: "Anhydrocarboxy-derivatives of Hydroxy- and Mercapto-acids" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY., 1951, pages 1357-1359, XP002091751 LETCHWORTH GB page 1358, paragraph 8</p>	7
A	<p>G.P.BLACKBOURN ET AL.: "Studies of the Reaction of Anhydrosulphites of alpha-Hydroxycarboxylic Acids. Part 4. Anhydrosulphite Synthesis and Characterisation" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, SECTION C: ORGANIC CHEMISTRY., 1971, pages 257-259, XP002091752 LETCHWORTH GB page 257, left column; page 258; tables 1,2</p>	7
A	<p>D.J.FENN ET AL.: "Studies of the Reaction of the Anhydrosulphites of alpha-Hydroxy-carboxylic Acids. Part 4. Steric and Electronic Effects in the Reaction with Alcohols" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, SECTION B: PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY., 1970, pages 1044-1048, XP002091753 LETCHWORTH GB schema of reaction; page 1045, left column; page 1046; table 1</p>	7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3402721 A	24-09-1968	BE 692290 A	06-07-1967
		CH 485426 A	15-02-1970
		CH 499273 A	30-11-1970
		GB 1164341 A	17-09-1969
		NL 6700294 A	12-07-1967
<hr/>			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/01181

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07C69/68 C07C67/03 C07C67/08 C07C67/00 A61K7/46

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C A61K C11B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 402 721 A (ERNST T.THEIMER ET AL.) 24 septembre 1968 (1968-09-24) colonne 2, ligne 40 - ligne 46 colonne 14 - colonne 15; exemples 15,16	1
A	DATABASE CROSSFIRE 'Online! Beilstein Informationssysteme GMBH, Frankfurt, DE BRN = 1712865, XP002091755 abrégé & SABATAY: BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE., vol. 47, no. 4, 1930. page 436 PARIS FR * acide o-acétyllactique citronellyl ester * --- -/-	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kinzinger, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 99/01181

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 11, 12 mars 1990 (1990-03-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 98426x, TOYOOKA KOUHEI ET AL.: "A novel and facile synthesis of 5-substituted 1,3-dioxolane-2,4-diones using trichloromethyl chloroformate" page 742; colonne gauche; XP002091754 abrégé &amp; TOYOOKA KOUHEI ET AL.: "A novel and facile synthesis of 5-substituted 1,3-dioxolane-2,4-diones using trichloromethyl chloroformate" HETEROCYCLES., vol. 29, no. 5, 1989, pages 975-978, AMSTERDAM NL</p>	7
A	<p>W.H.DAVIES: "Anhydrocarboxy-derivatives of Hydroxy- and Mercapto-acids" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY., 1951, pages 1357-1359, XP002091751 LETCHWORTH GB page 1358, alinéa 8</p>	7
A	<p>G.P.BLACKBOURN ET AL.: "Studies of the Reaction of Anhydrosulphites of alpha-Hydroxycarboxylic Acids. Part 4. Anhydrosulphite Synthesis and Characterisation" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, SECTION C: ORGANIC CHEMISTRY., 1971, pages 257-259, XP002091752 LETCHWORTH GB page 257, colonne GAUCHE page 258; tableaux 1,2</p>	7
A	<p>D.J.FENN ET AL.: "Studies of the Reaction of the Anhydrosulphites of alpha-Hydroxy-carboxylic Acids. Part 4. Steric and Electronic Effects in the Reaction with Alcohols" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, SECTION B: PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY., 1970, pages 1044-1048, XP002091753 LETCHWORTH GB * schéma de réaction * page 1045, colonne GAUCHE page 1046; tableau 1</p>	7



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/01181

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3402721 A	24-09-1968	BE 692290 A	06-07-1967
		CH 485426 A	15-02-1970
		CH 499273 A	30-11-1970
		GB 1164341 A	17-09-1969
		NL 6700294 A	12-07-1967